

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-071601
 (43)Date of publication of application : 16.03.1999

(51)Int.CI.

B22F 1/02
 B22F 9/30
 H01B 1/00
 H01B 1/16
 H01G 4/008
 H01G 4/12

(21)Application number : 09-247608

(22)Date of filing : 29.08.1997

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(72)Inventor : KURUMA SEIRAI

SAKURAI OSAMU

YASUDA TAKUO

SHINOZAKI KAZUO

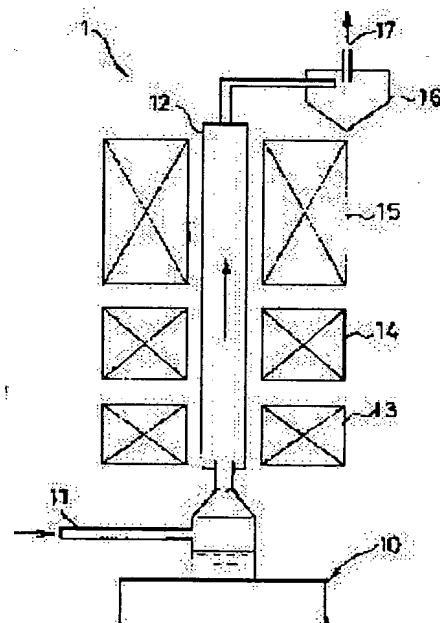
MIZUTANI KOREYASU

(54) POWDER MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make a crystalline Pd grain difficult to be oxidized by coating the grain surface with amorphous silicon oxide by spraying a raw soln. prepared by dispersing the superfine grain of silicon oxide in an aq. Pd salt soln. into the droplets and passing the droplets through the three temp. regions in a reaction tube to be subjected to drying, pyrolyzing and crystallizing.

SOLUTION: The droplet of a raw soln. prepared by dispersing the superfine grains of silicon oxide in an aq. Pd salt soln. generated by a mist generating part 10 is introduced into a heated reaction tube 12 by a carrier gas. The droplet is dried in a low-temp. heating furnace 13 of the reaction tube 12, and the solid grain of the dried mixture (PdO_xH₂O+SiO₂) is produced by the hydrolysis of Pd(NO₃)₂ and the pyrolysis of the formed Pd(OH)₂. The grain is then reheated in a medium-temp. heating furnace 14, and the PdO is partly decomposed into metallic Pd. The grain is further heated in a high-temp. heating furnace 15, the PdO is decomposed, and the composite grain in which the superfine crystal grains of Pd are dispersed in the superfine grain of SiO₂ is obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 22.06.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-71601

(43)公開日 平成11年(1999)3月16日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
B 22 F	1/02	B 22 F	1/02
	9/30		9/30
H 01 B	1/00	H 01 B	1/00
	1/16		1/16
H 01 G	4/008	H 01 G	4/12
			3 6 1
		審査請求 未請求 請求項の数 4 FD (全 6 頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号	特願平9-247608	(71)出願人	000183303 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号
(22)出願日	平成9年(1997)8月29日	(72)発明者	車 声雷 東京都青梅市末広町1丁目6番1号 住友 金属鉱山株式会社電子事業本部内
特許法第30条第1項適用申請有り 1997年3月1日 社 団法人日本セラミックス協会発行の「日本セラミックス 協会学術論文誌 (Journal of Ceramic Society of Japan)」に発表		(72)発明者	桜井 修 埼玉県大宮市南中丸849-12
		(72)発明者	安田 拓夫 東京都青梅市末広町1丁目6番1号 住友 金属鉱山株式会社電子事業本部内
		(74)代理人	弁理士 上田 章三
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 粉体材料とその製造方法

(57)【要約】

【課題】 Pd粒子に代えMLCCの構造欠陥を引き起こし難い内部電極用ペーストの構成材料に適用できる粉体材料とその製造方法を提供する。

【解決手段】 この粉体材料は結晶性Pd粒子を芯材としこの外表面を一様に被覆する非晶質酸化ケイ素の表面層とで構成されることを特徴とし、またこの製造方法は噴霧熱分解製造法により一段階で粉体材料を製造することを特徴とする。そして、この粉体材料は芯材である結晶性Pd粒子の外表面が非晶質酸化ケイ素の表面層で覆われていることから、結晶性Pd粒子が酸化され難くなり、かつ、非晶質酸化ケイ素の表面層の作用により結晶性Pd粒子が表面改質されてその分散性も改善される。従って、MLCCの構成層である内部電極と誘電体層の膨張と収縮挙動を略一致させることができることから上記目的を達成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】結晶性Pd粒子を芯材としこの外表面を一様に被覆する非晶質酸化ケイ素の表面層とで構成されることを特徴とする粉体材料。

【請求項2】酸化ケイ素微粒子のマトリックス中に複数の結晶性Pd微粒子が均一に分散された複合粒子にて構成されることを特徴とする粉体材料。

【請求項3】酸化ケイ素の超微粒子をPd塩の水溶液中に分散させて原料溶液を調製し、かつ、この原料溶液を噴霧して液滴とした後、低温、中温及び高温の3つの温度領域を有する反応管内に上記液滴を搬入し、この反応管内において乾燥、熱分解及び結晶化処理して請求項1又は2記載の粉体材料を製造することを特徴とする粉体材料の製造方法。

【請求項4】上記酸化ケイ素超微粒子のPdに対する割合が10mass%、上記Pd塩の水溶液が0.5mol/dm³のPd(NO₃)₂水溶液、及び、上記低温、中温及び高温の3つの温度領域が300°C、600°C及び1400°Cであることを特徴とする請求項1記載の粉体材料を製造する請求項3記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、粉体材料とその製造方法に係り、特に、積層セラミックコンデンサにおける内部電極用ペーストの構成材料として有用な粉体材料とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子部品の軽薄短小化が進み、チップ部品である積層セラミックコンデンサ（以下、MLCCと略称する）に関しても小型化、高容量化の要求がますます高まりつつある。そして、MLCCの小型化と高容量化を図る最も効果的な手法は誘電体層と内部電極を薄くして多層化を図ることである。

【0003】ところで、この種のMLCCとして、例えば、図2(A)～(B)に示すような構造のものが従来知られている。すなわち、このMLCC（積層セラミックコンデンサ）aは、複数の誘電体層bと内部電極cが交互に積層されたコンデンサ本体dと、このコンデンサ本体dの外側に設けられその一方が奇数番目の内部電極c1群に接続され他方が偶数番目の内部電極c2群に接続された一対の外部電極e1、e2とでその主要部が構成されているものである。

【0004】そして、このMLCCは、従来、以下のようにして製造されている。まず、粉末化されたチタン酸バリウム(BaTiO₃)、鉛を含むペロブスカイト型酸化物等の誘電体と、ポリビニルブチラール樹脂あるいはブチルメタクリレートやメチルメタクリレート等のアクリル系樹脂から成る有機バインダーを含む誘電体シート（一般に、誘電体グリーンシートと称される）表面に内部電極用ペーストをスクリーン印刷法にて製膜しかつ

乾燥させる。

【0005】次に、上記内部電極用ペーストが製膜された誘電体シートを所定の枚数重ね合せると共にこれ等を熱圧着させた後、この熱圧着体を目的の大きさに切断する。続いて、上記誘電体シート内の有機バインダーや内部電極用ペースト内の有機ビヒクル等のバーンアウト（完全燃焼）と内部電極及び誘電体の同時焼結を目的として1300°C程度の条件で上記熱圧着体を焼成する。

【0006】次に、この様にして得られた複数の誘電体層と内部電極が交互に積層されかつ焼成された積層体

（コンデンサ本体）の両端を磨き、その一端側では奇数番目の内部電極群の端面をまた他端側では偶数番目の内部電極群の端面をそれぞれ露出させた後、その磨かれた両端面にMLCCと外部のデバイスを結合させるための一対の外部電極を取り付けて上記積層セラミックコンデンサ（MLCC）が完成される。

【0007】ところで、上記誘電体シート表面上に製膜される内部電極用ペーストとしては、従来、金属粉末と有機ビヒクルを主成分とし必要に応じて粘度調整用の希釈溶剤等が配合された組成物が適用されている。

【0008】そして、MLCCの内部電極に要求される上記金属粉末の性質として、セラミック誘電体と反応しないこと、粉末自体が溶融しないこと、焼結時のセラミック誘電体への拡散が少ないと、及び、電気抵抗が小さいこと等が挙げられる。

【0009】この様な観点から、上記金属粉末として、Pd粉末等の貴金属粉末が従来適用されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記MLCCの同時焼成(Cofiring)プロセスにおいて、Pd粒子に起因した構造欠陥を生じ易い問題点があった。すなわち、上記Pd粒子が金属粉末として適用された場合、焼成中、Pd粒子は溶融せずかつセラミック誘電体との反応も少ないと特性を有するが、空気中で加熱されると酸化して黒色の酸化物(PdO)になり、生成したPdOは800°C付近で分解してPdに戻り、これ等一連の酸化・還元反応により体積の膨張と収縮が起こる。

【0011】すなわち、内部電極と誘電体の同時焼成中、内部電極用ペーストの方では500～800°Cの間にPdの酸化による約6.8%の体積膨張または約1.9%の線膨張が起り、そしてPdOの還元による同量の収縮が発生すると共に、更に、900°C前後においてPdの焼結による急激な収縮を引き起す。

【0012】他方、誘電体層の膨張・収縮現象は、1200～1300°C付近の焼結による収縮のみである。

【0013】従って、内部電極とセラミック誘電体の膨張と収縮挙動が異なるため、セラミック誘電体と内部電極の層間に引っ張り応力や圧縮応力が発生し、完成されたMLCCにデラミネーション(Delamination, 層間剥離現象)やクラック等の構造欠陥が誘発され易い問題点

を有していた。

【0014】尚、MLCCのこの様な構造欠陥を防止するため、セラミック誘電体と同質の誘電体微粒子や粘土鉱物、有機ペントナイト等を内部電極用ペースト内に添加してPd粒子の過焼結を抑制する等の工夫も従来なされているが、セラミック誘電体の特性や電極膜の連続性に悪影響を及ぼす恐れがあるため未だ有効な防止方法とはなり得ていない。

【0015】本発明はこの様な問題点に着目してなされたもので、その課題とするところは、金属粉末としての上記Pd粒子に代えて、MLCCの上述した構造欠陥を引き起こし難い内部電極用ペーストの構成材料に適用できる粉体材料とその製造方法を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】すなわち、請求項1に係る粉体材料は、結晶性Pd粒子を芯材としこの外表面を一様に被覆する非晶質酸化ケイ素の表面層とで構成されることを特徴とし、また、請求項2に係る粉体材料は、酸化ケイ素微粒子のマトリックス中に複数の結晶性Pd微粒子が均一に分散された複合粒子にて構成されることを特徴とするものである。

【0017】そして、請求項1記載の粉体材料は、芯材である結晶性Pd粒子の外表面が非晶質酸化ケイ素の表面層で覆われており、また、請求項2記載の粉体材料は、複数の結晶性Pd微粒子が酸化ケイ素微粒子のマトリックス中に均一に分散された複合粒子で構成されていることから、上記結晶性Pd粒子若しくは結晶性Pd微粒子が酸化され難くなり、かつ、非晶質酸化ケイ素の表面層並びに酸化ケイ素微粒子のマトリックスの作用により結晶性Pd粒子若しくは結晶性Pd微粒子が表面改質されてその分散性も改善される。

【0018】そして、請求項1または請求項2記載の粉体材料が内部電極用ペーストの金属粉末として適用された場合、その結晶性Pd粒子若しくは結晶性Pd微粒子表面の酸化が上記表面層若しくはマトリックスの作用で防止されることに伴い、Pdの酸化反応、PdOの還元反応が起こる900°C未満における内部電極用ペーストの膨張・収縮現象が抑制されたため、MLCCの構成層である内部電極と誘電体層の膨張と収縮挙動を略一致させることができとなる。

【0019】ところで、請求項1記載の粉体材料等を製造する場合、これ等粉体材料と類似の構造を有する粉体材料の製造方法として、従来、以下のような手法が知られている。例えば、事前に調製されたAg粒子の表面にCVD法によりSiO₂層を製膜したり、あるいは、事前に調製されたコア粒子の表面に界面反応法やソルゲル法、機械混合法等によりコーティング層を形成する方法等が報告されている。しかし、これ等の従来法はコア粒子の調製とコーティング層の形成とを二段階に分けて行う必要があり、その分、製造効率は余り良好でない方法

であった。そこで、請求項3と請求項4に係る発明は、請求項1及び請求項2に係る粉体材料を噴霧熱分解法により一段階で製造してその効率を改善させた発明に関する。

【0020】すなわち、請求項3に係る発明は、酸化ケイ素の超微粒子をPd塩の水溶液中に分散させて原料溶液を調製し、かつ、この原料溶液を噴霧して液滴とした後、低温、中温及び高温の3つの温度領域を有する反応管内に上記液滴を搬入し、この反応管内において乾燥、熱分解及び結晶化処理して請求項1又は2記載の粉体材料を製造することを特徴とし、また、請求項4に係る発明は、請求項3記載の発明に係る請求項1の粉体材料の製造方法を前提とし、上記酸化ケイ素超微粒子のPdに対する割合が10mass%、上記Pd塩の水溶液が0.5mol/dm³のPd(NO₃)₂水溶液、及び、上記低温、中温及び高温の3つの温度領域が300°C、600°C及び1400°Cであることを特徴とするものである。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

【0022】図1は、本発明に係る粉体材料を噴霧熱分解法により製造する際に適用される噴霧熱分解製造装置の概略構成を示す説明図である。

【0023】すなわち、この噴霧熱分解製造装置1は、ミスト発生部（超音波噴霧器、二流体ノズル、静電噴霧器等）10と、空気、窒素等キャリアガス混合・供給系11と、反応管12と、この反応管12の長さ方向に亘り配置された低温加熱炉13、中温加熱炉14、高温加熱炉15と、これ等加熱炉の温度制御・記録系（図示せず）と、粉体材料の回収部（サイクロン、フィルタ、静電集塵器等）16と、排気ガス処理部17とでその主要部が構成されている。

【0024】以下、酸化ケイ素(SiO₂)の超微粒子をPd塩であるPd(NO₃)₂水溶液に分散させた原料溶液から、請求項1及び請求項2に係る粉体材料を合成する場合を例としてこれ等材料の生成機構を説明する。

【0025】まず、ミスト発生部10によって発生した液滴は加熱された反応管12内にキャリアガスによって導入されると、低温加熱炉13に位置された反応管12内において乾燥しつつPd(NO₃)₂の加水分解や生成されたPd(OH)₂等の熱分解等により各成分の原料の乾燥混合物(PdO·xH₂O+SiO₂)の固体粒子を作る。この固体粒子の中ではPdO·xH₂OとSiO₂が均一に混合している。

【0026】次に、中温加熱炉14に位置された反応管12内において更に加熱されると、温度の上昇に従って粒子中のPdOの一部は分解されて金属(Pd)となる。

【0027】次に、高温加熱炉15に位置された反応管

12において更に高温(700°C以上)で加熱されるとPdOが分解し、生成したナノオーダーのPd超微粒結晶粒子がSiO₂の超微粒子から成るマトリックス中に均一に分散した構造の複合粒子である粉体材料(請求項2に係る材料)が得られる。この温度はPdの焼結温度(約300°C)よりかなり高いので、生成したPd超微粒結晶粒子が合体しながら成長し、粒子の中央に集まることによってPdだけのコア(芯材)を形成する。一方、SiO₂は焼結しないので粒子のマトリックスはほとんど収縮せず、複合粒子の粒径は変化しない。そして、上記高温加熱炉15の温度が請求項2に係る粉体材料を得る温度条件より高く設定されあるいは高温加熱炉15に位置された反応管12内に上記複合粒子が長時間浮遊して存在するとPdの焼結が更に進み、複合粒子内部での再配列によって中心部にあったSiO₂も粒子表面に押し出され、Pdが粒子の真ん中に集まり、中実で単結晶に近いコア粒子すなわち結晶性Pd粒子を芯材としこの外表面を一様に被覆する非晶質酸化ケイ素の表面層とで構成された請求項1に係る粉体材料が得られる。

【0028】尚、この製造プロセスでは、生成されるPd粒子の構造や結晶性は液滴/粒子の加熱条件(加熱温度、加熱時間、加熱速度等)に影響されるので、目的とする粉体材料に合わせた上記加熱条件の設定が重要である。

【0029】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

【0030】【実施例1】Pdの原料はPd(NO₃)₂(東洋化学工業製)を用い、SiO₂の原料は火炎中加水分解法で合成したSiO₂超微粒子(純度99.9%、和光純薬工業製)を用いた。

【0031】そして、SiO₂超微粒子をPdに対して10mass%(質量%)の割合で0.5mol/dm³のPd(NO₃)₂水溶液中に混合し、超音波で分散させて出発溶液(原料溶液)を調製した。

【0032】尚、原料に用いたSiO₂粒子は粒径20nm前後の球状であり、実測した比表面積は184.7m²/gである。XRD分析によりSiO₂粒子は非晶質であり、TG-DTA測定より空気中1200°Cまで熱の出入りと重量変化はほとんどないことが分かった。

【0033】次に、図1に示した噴霧熱分解製造装置に上記出発溶液(原料溶液)を導入して、結晶性Pd粒子を芯材としこの外表面を一様に被覆する非晶質酸化ケイ素の表面層とで構成された粉体材料すなわちSiO₂被覆Pd粒子を合成した。

【0034】尚、上記噴霧熱分解製造装置において低温加熱炉13である乾燥炉の温度は300°C、中温加熱炉14である熱分解炉の温度は600°C、及び、高温加熱炉15である結晶化炉の温度は1400°Cにそれぞれ設定されている。

【0035】また、合成した粒子の形態は、電界放射型

走査型電子顕微鏡(FE-SEM; 日立製作所製、S-800)で観察した。また、粒子をエポキシ樹脂に包理してミクロトーム(Reichert-Nissei製、Ultracut N)で50~80nmの厚さの薄片に切り、透過型電子顕微鏡(TEM; 日本電子製、JEM-200CX)で粒子の内部構造を観察し、付属のエネルギー分散型X線分析装置(EDS; Philips製、EDAX-PV9900)で組成分析を行った。これ等の観察結果を以下の『結果』の欄において実施例2並びに比較例の結果と共に詳細に説明する。

【0036】次に、粒子の比表面積はBET法(Micromeritics製、Flowsorb II)で測定し、また、粒子の熱分析(TG-DTA; 理学電気製、TAS-200)は窒素中で20K·min⁻¹の加速速度で行った。

【0037】【実施例2】SiO₂超微粒子をPdに対し1mass%(質量%)の割合で0.5mol/dm³のPd(NO₃)₂水溶液中に混合して出発溶液(原料溶液)を調製している点を除き実施例1と略同一の条件でSiO₂被覆Pd粒子を合成した。

【0038】【比較例】SiO₂超微粒子が無添加の0.5mol/dm³のPd(NO₃)₂水溶液を出発溶液(原料溶液)としている点を除き実施例1と略同一の条件でPd粒子を合成した。

【0039】『結果』合成された粒子のSEM写真と粒子の薄片のTEM写真から以下のことが確認された。

【0040】すなわち、SiO₂超微粒子が無添加の比較例に係るPd粒子では表面は非常に平滑であるのと比較すると、SEM写真から合成された実施例1に係る粒子の表面に凹凸があり、SiO₂超微粒子で覆われていることが分かる。粒子の薄片のTEM写真にはコントラストの著しく異なる二相が観察された。

【0041】そして、TEM-EDS分析より、透明に見える表面部にはSi元素が、粒子内部の不透明な部分にはPdが検出された。また、電子線回折により表面部は非晶質を示すブロードなリングパターンが、Pdの部分は立方晶を示す回折パターンが認められた。試料のXRDパターンには立方晶Pdの鋭いピークのみが認められ、SiO₂に帰属されるピークは現れなかった。

【0042】これ等の結果から、SiO₂超微粒子が10mass%添加された実施例1の場合、結晶性の高いPd粒子のコア(芯材)と、厚さがほぼ均一なSiO₂の表面層からなるマイクロカプセル粒子(粉体材料)が得られることが確認された。

【0043】計算では、添加量が10mass%の実施例1と添加量が1mass%の実施例2の場合、SiO₂の体積分率はそれぞれ約35%と5.2%で、0.5μmの球状Pd粒子表面にはそれぞれ46nmと4.6nmの被覆層が形成される。

【0044】粒子内部構造の観察ではSiO₂層がポーラスなので少し厚めに見えるが、添加量が1mass%の実施例2の場合、SiO₂による被覆は若干不完全でPd

粒子の一部が露出していることが観察された。

【0045】また、EDS分析と電子線回折により、 SiO_2 超微粒子の集まつた表面層の中に少量の細かい球状Pd超微粒子が混入することもあったが、逆に SiO_2 が内部のPd粒子中に存在することはなかった。

【0046】そして、実施例1及び実施例2に係る粉体材料(SiO_2 被覆Pd粒子)を適用して内部電極用ペーストを調製し、かつ、この内部電極用ペーストを用いてMLCCを製造したところ、比較例のPd粒子が適用された内部電極用ペーストを用いた場合に較べてデラミネーションやクラック等の構造欠陥が少なかった。

【0047】

【発明の効果】請求項1記載の発明に係る粉体材料は、芯材である結晶性Pd粒子の外表面が非晶質酸化ケイ素の表面層で覆われており、また、請求項2記載の発明に係る粉体材料は、複数の結晶性Pd微粒子が酸化ケイ素微粒子のマトリックス中に均一に分散された複合粒子で構成されていることから、上記結晶性Pd粒子若しくは結晶性Pd微粒子が酸化され難くなり、かつ、非晶質酸化ケイ素の表面層並びに酸化ケイ素微粒子のマトリックスの作用により結晶性Pd粒子若しくは結晶性Pd微粒子が表面改質されてその分散性も改善される。

【0048】従つて、これ等粉体材料が内部電極用ペーストの金属粉末として適用された場合、その結晶性Pd粒子若しくは結晶性Pd微粒子表面の酸化が上記表面層若しくはマトリックスの作用で防止されることに伴い、

10

Pdの酸化反応、PdOの還元反応が起こる900°C未満における内部電極用ペーストの膨張・収縮現象が抑制されるため、MLCCの構成層である内部電極と誘電体層の膨張と収縮挙動を略一致させることが可能となる効果を有する。

【0049】また、請求項3及び請求項4記載の発明に係る粉体材料の製造方法によれば、一段階で請求項1及び請求項2に係る粉体材料を製造できるためその効率の改善が図れる効果を有している。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る粉体材料を製造するための噴霧熱分解製造装置の概略構成を示す説明図。

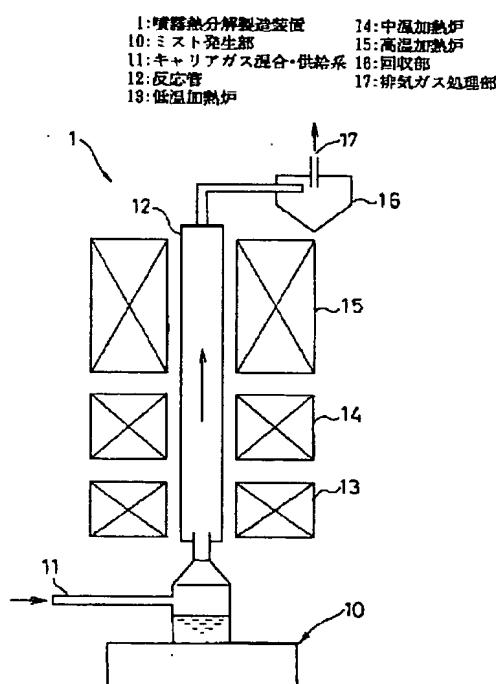
【図2】図2(A)は積層セラミックコンデンサの概略斜視図であり、図2(B)は図2(A)の一部切欠断面図である。

【符号の説明】

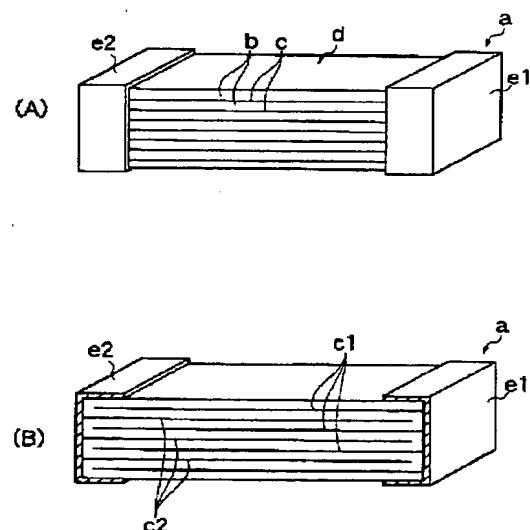
- 1 噴霧熱分解製造装置
- 10 ミスト発生部
- 11 キャリアガス混合・供給系
- 12 反応管
- 13 低温加熱炉
- 14 中温加熱炉
- 15 高温加熱炉
- 16 回収部
- 17 排気ガス処理部

20

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6
H 01 G 4/12

識別記号
3 6 1

F I
H 01 G 1/01

(72) 発明者 篠崎 和夫
東京都稻城市大丸13-6

(72) 発明者 水谷 惟恭
東京都品川区荏原7-16-12